

Copies to USP 6,342,546

D2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-3005

(P2001-3005A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) IntCl.

識別記号

F I

テ-マ-ト*(参考)

C 0 9 D 201/02

C 0 9 D 201/02

5/44

5/44

A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-113043(P2000-113043)

(22) 出願日 平成12年4月14日(2000.4.14)

(31) 優先権主張番号 特願平11-112991

(32) 優先日 平成11年4月21日(1999.4.21)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 加藤 清

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 杉崎 勝久

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 100079256

弁理士 片桐 光治

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料

(57) 【要約】

【課題】 揮発性有機溶剤の含有率の低くできる、いわゆる低VOCのカチオン電着塗料を提供する。

【解決手段】 (A) 同一分子中に架橋性官能基とカチオン性基とを有するカチオン樹脂、(B) 架橋剤および(C) ポリエーテルポリオールを必須成分として含有し、揮発性有機溶剤含有率が1重量%以下であることを特徴とするカチオン電着塗料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 同一分子中に架橋性官能基とカチオン性基とを有するカチオン樹脂、(B) 架橋剤および (C) ポリエーテルポリオールを必須成分として含有し、揮発性有機溶剤含有率が1重量%以下であることを特徴とするカチオン電着塗料。

【請求項2】 該カチオン樹脂 (A) と架橋剤 (B) との配合比率が、成分 (A) および (B) の合計固形分重量を基準に、前者が50～90重量%の範囲にあり、後者が50～10重量%の範囲にある請求項1記載のカチオン電着塗料。

【請求項3】 該ポリエーテルポリオール (C) の配合量がカチオン樹脂 (A) および架橋剤 (B) の合計樹脂固形分100重量部あたり0.5～15重量部の範囲にある請求項1記載のカチオン電着塗料。

【請求項4】 該ポリエーテルポリオール (C) は、数平均分子量が200～3000であり、沸点が200℃以上である請求項1記載のカチオン電着塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は揮発性有機溶剤の含有率の低くできる、いわゆる低VOCのカチオン電着塗料に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 カチオン電着塗料は、つきまわり性がすぐれ、耐久性や防食性などの性能にすぐれた塗膜を形成することができるため、それらの性能が要求される自動車車体や電気製品などの導電性金属の下塗り塗料として広く採用されている。

【0003】 この電着塗料には、塗膜の造膜性を維持するために、通常、2重量%以上のモノアルコール系、グリコール系、セロソルブ系、ケトン系などの揮発性有機溶剤が配合されている。一方、公害防止や省資源などから、電着塗料中の有機溶剤などの揮発性成分の含有率を低くすることの要望が強くなっている。

【0004】 そこで、このような観点から、電着塗料中の有機溶剤などの揮発性成分の含有率を、例えば1重量%又はそれ以下に単純に除去することが考えられるが、造膜性が低下し、15μm以上の膜厚（硬化塗膜）に塗装することが困難となり、平滑性や防食性が低下する。また、該塗料を、自動車外板部などの基材として多く使用されている合金メッキ鋼板（亜鉛と鉄との合金メッキで被覆された鋼板）に適用し、かつ電着塗膜を厚くするために通電電圧を高くすると、ガスが発生してピンホールとなり（通称、ガスピン）、塗膜の平滑性が低下するという欠陥が生じる。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、カチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤量を減少させ、かつ電圧

を高くすることなしに15μm以上の膜厚に塗装することができ（造膜性）、しかも合金メッキ鋼板に適用してもガスピンの発生がなく、厚膜に塗装することが可能なカチオン電着塗料を開発することである。鋭意研究を重ねた結果、カチオン電着塗料に、ポリエーテルポリオールを含有させることにより、その目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 すなわち本発明は、(A) 同一分子中に架橋性官能基とカチオン性基とを有するカチオン樹脂、

(B) 架橋剤および (C) ポリエーテルポリオールを必須成分として含有し、揮発性有機溶剤含有率が1重量%以下であることを特徴とするカチオン電着塗料に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】 本発明のカチオン電着塗料は、同一分子中に架橋性官能基とカチオン性基とを有するカチオン樹脂 (A)、架橋剤 (B) およびポリエーテルポリオールを必須成分として含有し、必要に応じて、着色顔料、防錆顔料、体質顔料、有機溶剤、中和用の酸、ハジキ防止剤、界面活性剤、触媒、インヒビター、レオロシーコントロール剤、顔料分散剤などを適宜含有してなる水性塗料を包含する。

【0008】 カチオン樹脂 (A) は、同一分子中に水酸基などの架橋性官能基とカチオン性基とを有する樹脂であり、その骨格としてエポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリブタジエン、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂などがあげられ、このうち、エポキシ樹脂を使用し、これにアミンを付加してなるカチオン樹脂が防食性がすぐれているのでより好ましい。

【0009】 エポキシ樹脂にアミンを付加してなるカチオン樹脂として、1) エポキシ化合物と1級モノーまたはポリアミン、2級モノーまたはポリアミン、1, 2級混合ポリアミンなどとの付加物（例えば米国特許第3984299号明細書参照）；2) エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有する2級モノーまたはポリアミンとの付加物（例えば米国特許第4017438号明細書参照）；3) エポキシ化合物とケチミン化された1級アミノ基を有するヒドロキシル化合物とのエーテル化により得られる反応物（例えば特開昭59-43013号公報参照）などがあげられる。また、これらの樹脂は、変性剤、例えばポリアミド樹脂などで変性することもできる。

【0010】 上記のエポキシ化合物は、エポキシ基を1分子中に2個以上有する化合物であり、その数平均分子量は400～4000が適しており、このものはポリフェノール化合物とエピルロルヒドリンとの反応によって得ることができる。ポリフェノール化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2, 2-プロパン、4, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1-エタン、ビス(4-

ヒドロキシフェニル) - 1, 1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル) - 2, 2-プロパン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 2, 2-エタン、4, 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどがあげられる。

【0011】硬化剤(B)としてブロックポリイソシアネート化合物やアミノ樹脂などの既知の架橋剤であることができ、ブロックポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物のすべてのイソシアネート基にブロック剤を付加反応せしめた生成物である。ポリイソシアネート化合物としては、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、それ自体既知の芳香族系、脂肪族系及び脂肪族系のポリイソシアネート化合物、及びこれらのポリイソシアネート化合物の過剰量にグリコールやトリオールなどの低分子量活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート基のプレポリマーがあげられる。ブロック剤として、ラクタム系、オキシム系、フェノール系、脂肪族アルコール系、芳香族アルキルアルコール系、エーテルアルコール系などの既知のものがあげられる。

【0012】カチオン樹脂(A)と架橋剤(B)との比率は、両成分の合計固形分重量を基準に、前者は50~90%、特に65~80%、後者は50~10%、特に35~20%が適している。

【0013】カチオン樹脂(A)は、辛酸、酢酸、乳酸などの水溶性有機酸で中和することにより、水溶化又は水分散化することができる。

【0014】防錆顔料としては、例えば、亜鉛末、りん酸亜鉛、りん酸カルシウム、りん酸アルミニウム、トリポリりん酸アルミニウムのようなポリりん酸アルミニウム、オルトリん酸アルミニウム、オルトリん酸カルシウム、ホウ酸系防錆顔料、アルカリ土類金属、酸化亜鉛など、又はこれらから選ばれた1種以上と酸化鉄との複合酸化物、タングステン酸系防錆顔料、亜りん酸系防錆顔料、次亜りん酸系防錆顔料、亜硝酸系防錆顔料、バナジン酸系防錆顔料、ぎ酸亜鉛、酢酸亜鉛、オクテン酸亜鉛などがあげられる。さらに、 $Zr(OH)_4$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ 、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Mg_6Al_7(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ で示される化合物や、また、乳酸ビスマス、ケイ酸ビスマス、トリフェニルビスマス、没食子酸ビスマス、水酸化ビスマス、三酸化ビスマス、硝酸ビスマス、安息香酸ビスマス、クエン酸ビスマス、オキシ炭酸ビスマスのようなビスマス含有化合物も防錆顔料として使用できる。

【0015】これらの防錆顔料は粉末状であることが多く、その粒径は10 μm 以下、特に0.01~3 μm が

好ましく、その配合量はカチオン樹脂(A)および架橋剤(B)の合計樹脂固形分100重量部あたり、0.5~100重量部、特に1~50重量部が適している。

【0016】ポリエーテルポリオール(C)としては、例えば、ポリオキシメチレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコールなどのアルキレン系ポリエーテルポリオール；ビスフェノール単独、もしくはビスフェノールとグリコールとを併用してなる芳香環含有ポリエーテルポリオールなどがあげられる。これらのポリエーテルポリオールの数平均分子量は200~3000、特に600~1500、沸点は200℃以上であることが適している。かかる(C)成分は揮発性有機溶剤に該当しない。

【0017】ポリエーテルポリオール(C)の配合量は、成分(A)および(B)の合計樹脂固形分100重量部あたり、0.5~15重量部、特に2~10重量部が適している。

【0018】本発明のカチオン電着塗料は、例えば、同一分子中に水酸基などの架橋性官能基とカチオン性基とを有するカチオン樹脂(A)および架橋剤(B)を揮発性有機溶剤中で作成し、このものにポリエーテルポリオール(C)を配合し、ついで酸を加えてカチオン樹脂を中和してから、水中に分散してエマルジョン化してこれらの成分を均一に混合する。その後、このエマルジョンを減圧して、該エマルジョンに含まれる揮発性有機溶剤を除去する方法によって得られる。

【0019】この減圧工程でエマルジョン中の有機溶剤の殆どもしくはすべてを除去するために、この有機溶剤として、沸点が約130℃以下、好ましくは120℃以下の揮発性有機溶剤を使用することが好ましい。かかる沸点を有する有機溶剤として、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロパノールなどがあげられる。かかる揮発性有機溶剤を使用すると、電着塗装時の塗料浴中の揮発性有機溶剤含有率を1重量%以下に容易に調整することができる。また、減圧の程度は-700mmHgより低く行うことが好ましい。

【0020】このようにして得られた本発明のカチオン電着塗料は、成分(C)を含有し、揮発性有機溶剤の含有率が1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下であっても、しかも通常の電着塗装条件で塗装して、つきまわり性や防食性などを低下させることなく、塗膜の造膜性がすぐれ、平滑性の良好な塗膜を形成することができる。特に、合金メッキ鋼板に塗装しても、硬化塗膜で15 μm 以上、特に20 μm 以上の厚膜に塗装することが可能となり、ガスビンの発生が認めれない。つまり、防食性や平滑性などをなんら低下させることなく、揮発性有機溶剤の含有率を1重量%以下にすることができ、低VOC化が達成された。

【0021】本発明のカチオン電着塗料は、固形分含有

率を約5~40重量%になるように脱イオン水などで希釈し、さらにpHが5.5~9.0の電着浴とし、浴温15~35℃で、負荷電圧100~400Vの条件で、被塗物を陰極として浸漬し通電することによって電着塗装が行われる。合金メッキ鋼板に塗装しても、硬化塗膜を基準に15μm以上の膜厚が容易に得られる。通電後、電着浴から引上げ水洗してから、100~200℃で10~40分間加熱することにより塗膜を硬化せしめることができる。

【0022】

【実施例】以下に実施例及び比較例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。部および%は原則として重量に基づいている。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づいている。

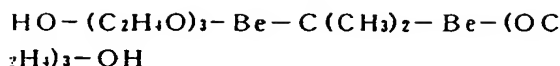
【0023】製造例1

(カチオン電着塗料用ワニス(1)の製造)「エボン1004」(油化シェル社製、商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約950)1900部をメチルイソブチルケトン1012部に溶解し、80~100℃に加熱してからジエチルアミン124部を滴下し、ついで110℃で2時間保持してアミン価47のアミン付加エポキシ樹脂を得た。一方、アミン価100のダイマー酸タイプポリアミド樹脂(「バーサミド460」ヘンケル白水社製、商品名)1000部をメチルイソブチルケトン429部に溶かし、130~150℃に加熱還流し、生成水を留去して該アミド樹脂の末端アミノ基をケチミンに変えたものを150℃で約3時間保持し、水の留出が停止してから60℃に冷却する。ついでこのものを前記アミン付加エポキシ樹脂に加えて100℃に加熱し、1時間保持後室温に冷却して固形分68%およびアミン価65のアミン付加ポリアミド変性エポキシ樹脂のワニス(1)を得た。

【0024】実施例1

カチオン電着塗料用ワニス(1)103部(樹脂固形分で70部)、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、ポリエーテルポリオール(a)(注1)2部(固形分)、10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら、脱イオン水150部を約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30~40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が0.5%以下になるように「脱ソルベント」を行った。その後、この脱ソルベントで除去された有機溶剤や水などの合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン300部に顔料ペースト(注2)71部を攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率20%のカチオン電着塗料を得た。

(注1) ポリエーテルポリオール(a) :



(ただし、Beはベンゼンを示す)

(注2) 顔料ペースト : カチオン電着塗料用ワニス

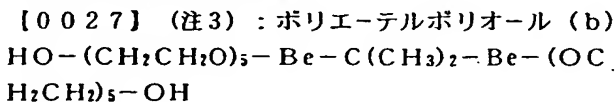
(1) 5部、10%酢酸水溶液2.6部酸化チタン17部、水酸化ビスマス2部、精製クレー8部、カーボンブラック0.3部、脱イオン水36.5部からなる分散液。固形分含有率43%。

【0025】実施例2

10 カチオン電着塗料用ワニス(1)103部(樹脂固形分で70部)、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、ポリエーテルポリオール(a)(注1)5部(固形分)、10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら脱イオン水156部を強く攪拌しながら約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30~40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が0.5%以下になるように「脱ソルベント」を行った。その後、この脱ソルベントで除去された有機溶剤や水などの合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン300部に顔料ペースト(注2)71部を攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率20%のカチオン電着塗料を得た。

【0026】実施例3

30 カチオン電着塗料用ワニス(1)103部(樹脂固形分で70部)、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、ポリエーテルポリオール(b)(注3)2部(固形分)、10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら、脱イオン水150部を約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30~40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が1%以下になるように「脱ソルベント」を行った。その後、この脱ソルベントで除去された有機溶剤や水などの合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン300部に顔料ペースト(注2)71部を攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率20%のカチオン電着塗料を得た。



(ただし、Beはベンゼンを示す)

【0028】実施例4

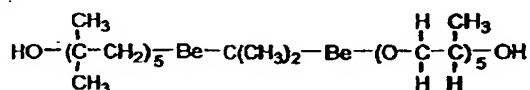
50 カチオン電着塗料用ワニス(1)103部(樹脂固形分で70部)、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、ポリエーテルポリオール(c)(注4)2部(固形分)、10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら、脱

イオン水150部を約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30～40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が1%以下になるように「脱ソルベント」を行った。その後、この脱ソルベントで除去された有機溶剤や水などの合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン300部に顔料ペースト（注2）71部を攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率20%のカチオン電着塗料を得た。

（注4）：ポリエーテルポリオール（c）

【0029】

【化1】



【0030】（ただし、Beはベンゼンを示す）

比較例1

カチオン電着塗料用ワニス（1）103部（樹脂固形分で70部）、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら、脱イオン水146部を約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30～40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が約2%になるように「脱ソルベント」を行った。その後、こ

の脱ソルベントで除去された有機溶剤や水などの合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン294部に顔料ペースト（注2）71部を攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率20%のカチオン電着塗料を得た。

【0031】比較例2

カチオン電着塗料用ワニス（1）103部（樹脂固形分で70部）、トリレンジイソシアネートの2-エチルヘキシルアルコールブロック化物30部、10%酢酸水溶液15部を均一に混合した後、強く攪拌しながら、脱イオン水146部を約15分かけて滴下し、固形分含有率34%のカチオン電着用エマルジョンを得た。ついで、このエマルジョンを30～40℃において減圧し、最終のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率が0.5%以下になるように「脱ソルベント」を行った。その後、この脱ソルベントで除去された有機溶剤や水との合計と同量の脱イオン水を加えてなるエマルジョン300部に顔料ペースト（注2）71部を攪拌しながら加え、さらに脱イオン水で希釈して固形分含有率20%のカチオン電着塗料を得た。

【0032】3. 性能試験結果

上記の実施例及び比較例で得たカチオン電着塗料の揮発性有機溶剤含有率、つきまわり性、防食性、造膜性、ガスピン性、平滑性などについて試験を行なった。その結果を表1に示した。試験方法は下記のとおりである。

【0033】

【表1】

表 1

	実 施 例				比 較 例	
	1	2	3	4	1	2
有機溶剤含有率	0.5	0.5	1.0	1.0	2.2	0.5
つきまわり性	○	○	○	○	○	○
防 食 性	○	○	○	○	○	○
造 膜 性	○	○	○	○	○	×
ガスピン性	○	○	○	○	○	×
平 滑 性	○	○	○	○	○	×

【0034】揮発性有機溶剤含有率：固形分含有率20%のカチオン電着塗料中の揮発性有機溶剤の含有率（%）をガスクロマトグラフィを用いて測定した。

【0035】つきまわり性：大きさ70×150×0.8mmの鋼板を4枚準備し、このうち3枚の中央部に直径8mmの開孔部を設ける。開孔部を有する鋼板3枚を陽極側から順次遠ざかるように20mm間隔で並べ、最も遠い位置に開孔部を設けない鋼板1枚を置き、そして最も先頭の鋼板と陽極との距離を110mmとした。陽極側から見て、最も手前にある開孔部を設けた鋼板の陽極側をA面とし、最も遠い位置にある開孔部を設けない

鋼板の陽極側をG面とする。このG面での電着塗膜の厚さ（硬化塗膜）を測定した（BOX法）。この膜厚が厚いとつきまわり性が良好である。電着条件は、浴温28℃、電圧250V、通電時間180秒である。○：G面での膜厚が10μm以上、△：G面での膜厚が5～9μm、×：G面での膜厚が4μm以下であることを示す。

【0036】防食性：脱脂した鋼板に電着塗装し（膜厚20μm）、180℃で30分加熱して塗膜を硬化せしめ、ついで素地に達するように塗膜をクロスカットしてなる塗装鋼板をソルトスプレー試験機で480時間経過後の塗面状態を観察した。○：剥離殆どなし、△：カッ

ト部からの剥離少し認められる、×：カット部から剥離多く認められるを示す。

【0037】造膜性：浴温28℃、負荷電圧250V、通電時間180秒で電着塗装して形成された塗膜の硬化膜厚(μm)をしらべた。○：20μm以上、△：15～20μm、×：15μm以下である。

【0038】ガスピン性：浴温28℃、負荷電圧250Vで、合金亜鉛メッキ鋼板に塗装し、塗面100cm²あたりのピンホール発生個数をしらべた。○：ピンホール発生なし、△：ピンホール5～10個発生、×：ピンホール10個以上発生を示す。

【0039】平滑性：目視判定。○：平滑性良好、△：平滑性少し劣る、×：平滑性非常に劣るを示す。

【0040】

【発明の効果】 ポリエーテルポリオールを含有せしめてなるカチオン電着塗料は、揮発性有機溶剤の含有率が1重量%又はそれ以下に除去し、しかも通常の電着塗装条件で塗装しても、つきまわり性や防食性を低下させることなく、塗膜の造膜性がすぐれ、平滑性の良好な塗膜を形成することができるようになった。特に、合金メッキ鋼板に塗装しても、ガスピンを発生させることなく、硬化塗膜で15μm以上、特に20μm以上の厚膜に塗装することが可能となった。つまり、本発明により、防食性や平滑性を低下させることなく、揮発性有機溶剤の含有率が1重量%以下であるカチオン電着塗料が開発でき、低VOC化が達成された。